مشخصه‌یابی و بررسی تأثیر بلورینه شدن بر تخلخل موجود در پوشش متشکّل از اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم*

زهرا انصاری [۱]		مصطفی علیزاده [۲]		عباس صادق زاده عطار [۳]

چکیده

اخیراً از اکسیدهای فلزی مخلوط به‌دلیل خواص مناسب از جمله مقاومت شیمیایی و پایداری حرارتی بالا، به‌عنوان پوشش‌های مقاوم به خوردگی در کاربردهای بسیاری استفاده شده است. در پژوهش حاضر، پوششی از اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم به‌روش سُل- ژل و با استفاده از فرایند غوطه‌وری، بر روی آلیاژ آلومینیم سری ۱۱۰۰ اعمال شد و تأثیر نسبت‌های مولی متفاوت و عملیّات حرارتی بر خواص پوشش‌های به‌دست آمده بررسی شد. سپس، به‌منظور بررسی تأثیر بلورینه شدن پوشش‌های ایجاد شده، از آزمون‌های پراش پرتوی ایکس و ریزسختی‌سنجی ویکرز و همچنین، میکروسکپ الکترونی روبشی استفاده شد. رفتار خوردگی نمونه‌ها، با استفاده از آزمون‌های پتانسیل مدار باز (OCP) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم بررسی شد. نتایج نشان دادند که پوشش‌های سُل- ژل بی‌شکل نسبت به پوشش‌های بلورین، تخلخل کم‌تر و مقاومت به خوردگی بهتری داشته است. سرعت خوردگی نمونه‌های بلورین نسبت به نمونه‌های بی‌شکل با نسبت‌های مولی ۵:۱:۳ و ۲/۵:۳:۴ از Al/Mg/Ti، به‌ترتیب ۵ و ۱۳ برابر و درصد تخلخل آن‌ها ۱۷و ۲۷برابر شد.

واژه‌های کلیدی پوشش اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم، روش سُل- ژل، ریزسختی ویکرز، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، تخلخل.

Characterization and Evaluation of the Effect of Crystallization on the Porosity of Aluminium/Magnesium/Titanium Mixed-Metal Oxides Sol-Gel Coating

Z. Ansari		M. alizadeh		A. sadeghzadeh atar

Abstract

Recently, mixed-metal oxides with suitable properties such as high chemical resistance and thermal stability, have been used in a wide range of applications as corrosion resistant coatings. In the present study, Aluminum/Magnesium/Titanium mixed-metal oxides was used as a coating on AA1100 aluminum by sol-gel method and by dip coating process and the effect of various molar fractions and heat treatment cycle on properties of this coating was investigated. In order to study the effect of crystallinity of the coated samples, test samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) and Vickers microhardness analyses and their microstructures were examined by Scanning Electron Microscope (SEM). The corrosion behavior of samples were also studied by Open Circuit Potential (OCP) and potentiodynamic polarization techniques in 3.5 wt.% NaCl solution. The results showed that the amorphous sol-gel coatings are less porous representing better corrosion resistance when they are compared with the crystalline coatings. The corrosion rates of the crystalline samples with Al/Mg/Ti molar ratios of 5:1:3 and 2.5:3:4 were 5 and 13 times greater, respectively, than those for the amorphous samples and the porosity contents in the former samples with the same molar ratios were 17 and 27 times greater than those of the latter samples, respectively.

Key Words Aluminum/Magnesium/Titanium mixed-metal oxides coating, Sol-gel method, Vickers microhardness, Potentiodynamic polarization test, Porosity.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۰۲/۰۶ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۰۲/۲۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته‌ی کرمان

(۲) استادیار، گروه مهندسی مواد، پژوهشکده‌ی مهندسی مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناآوری پیشرفته‌ی کرمان

(۳) استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان

مقدمه

آلومینیم و آلیاژهای آن امروزه در هزاران سازه‌ی صنعتی مثل سازه‌های دریایی، هواپیما، نیروگاه‌ها و مانند آن استفاده می‌شوند. با وجودی که آلومینیم و آلیاژهای آن به‌دلیل قیمت پایین، وزن سبک، رسانایی حرارتی و الکتریکی بالا، جایگاه ویژه‌ای از دیدگاه اقتصادی و صنعتی پیدا کرده‌اند، امّا برای خوردگی در محیط‌های حاوی یون کلراید، بسیار مستعدند. خوردگی یکی از دلایل عمده‌ی از دست رفتن مواد و انرژی می‌باشد. طبق گزارشات موجود، ۲۰ درصد از انرژی جهانی و به‌طور میانگین ٤/۲ درصد از درآمد ناخالص ملّی، به‌دلیل وقوع خوردگی و خسارت ناشی از آن، هدر می‌رود [1]. یکی از راه‌های جلوگیری از وقوع خوردگی فلزات، کاربرد پوشش است. اعمال پوشش‌های مخلوط فلزی سُل- ژل با پایداری شیمیایی و حرارتی عالی بر روی زیرلایه‌های فلزی، موجب افزایش مقاومت به خوردگی و اکسایش آنها می‌شود. اکسیدهای فلزی، مخلوط یک ترکیب غیرآلی شامل چند نوع اکسید فلزی می‌باشند. با مخلوط کردن اکسیدهای فلزی، می‌توان بر محدودیّت‌های لایه‌های اکسیدی تکی غلبه کرد و به‌این ترتیب، به خواص بهتری از جمله مقاومت به خوردگی بالا، رسید [2]. به‌عنوان مثال، پوشش‌های مخلوط فلزی سُل- ژل مانند تیتانیا- سریا [3]، سیلیکا- تیتانیا [4] و سیلیکا- زیرکونیا [5]، خواص حفاظتی عالی، پایداری شیمیایی و مقاومت به خوردگی بالایی در محیط‌های خورنده از خود نشان می‌دهند. افزون بر این، روش سُل- ژل یک روش حفاظت سطحی غیرسمّی و سازگار با محیط زیست است و جایگزین مناسبی برای سایر روش‌های پوشش‌دهی سمّی (استفاده از پوشش‌های کرومات) است. از طرف دیگر، بیش‌تر پوشش‌های سرامیکی به‌وسیله‌ی روش سُل- ژل اعمال می‌شوند، زیرا این روش به تجهیزات و دمای کاری کم‌تری نیاز دارد و می‌تواند جواب‌گوی تولید قطعه‌هایی به‌شکل‌های بزرگ و پیچیده باشد [8-6]. در این تحقیق، ابتدا پوشش‌های اکسیدی فلزی آلومینیم منیزیم/ تیتانیم با نسبت‌های مولی متفاوت از واکنش‌گرها به‌روش سُل- ژل و فرایند غوطه‌وری، بر روی زیرلایه‌های آلومینیم سری ۱۱۰۰ ایجاد شد. سپس، به‌منظور بررسی تأثیر اعمال این پوشش‌ها بر خواص خوردگی زیرلایه‌ی آلومینیمی، از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شد. رفتار خوردگی نمونه‌ها، بر مبنای جابه‌جایی نمودارهای پلاریزاسیون و تغییرات چگالی جریان خوردگی بررسی شد.

مواد و روش تحقیق

زیر لایه‌های مورد استفاده برای اعمال پوشش، از جنس آلومینیم سری ۱۱۰۰ با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول (۱)، تهیّه شد و سپس قطعاتی از آن به‌ابعاد ۳×۱×۰/۳ سانتی‌متر، به‌وسیله‌ی دستگاه برش برش زده شد.

تهیّه‌ی سُل‌ها و آماده‌سازی نمونه‌ها

در این تحقیق، دو سُل (انوع A و B) با نسبت‌های مولی متفاوت (۵:۱:۳ و ۲/۵:۳:٤) از واکنش‌گرهای (Al:Mg:Ti) به‌روش مشروحه‌ی زیر تهیّه شد [۱۰-9]:

برای تهیّه‌ی سُل‌هایی از اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم، ابتدا مقدار بهینه‌ای از نیترات آلومینیم در اتانول حل شد و پس از آن، ایزوپروپوکساید تیتانیم به محلول اضافه شد و مجموعه به‌مدّت زمان ۳۰ دقیقه هم زده شد. پس از آن، استیل استون به‌منظور پایداری سُل اضافه شد و کل محلول به‌مدّت یک ساعت مخلوط شد (محلول شماره‌ی ۱).

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم سری ۱۱۰۰ مورد استفاده در این تحقیق (بر حسب درصد وزنی)

Al	Mg	Mn	Cu	Fe	Zn	Ti	Ni	Si
۹۹/۱٤٦٤	۰/۰٦۹	۰/۰۲۲	۰/۰۱۲٦	۰/۵۵۱	۰/۰۱	۰/۰۰۵	۰/۰۰۱	۰/۱۸۳

سپس در یک اِرلن جداگانه، نیترات منیزیم در اتانول حل و تا انحلال کامل نگه‌داری شد (محلول ۲). در نهایت، محلول‌های ۱ و ۲ با یک‌دیگر مخلوط شدند و پس از افزودن مقدار کمی اسید نیتریک به محلول، به مدّت زمان یک ساعت هم زده شد و سُل نهایی در بِشرِ در بسته قرار گرفت. دمای محلول‌سازی، دمای اتاق در نظر گرفته شد و pH سُل‌ها با نسبت مولی (۵:۱:۳ و ۲/۵:۳:٤)، به‌ترتیب برابر با ۱/٦ و ۱/۷ بود. پس از آن، نوبت به وارد کردن نمونه‌ها درون محلول سُل به‌روش غوطه‌وری رسید، امّا پیش از آن، سطح نمونه‌ها به آماده سازی نیاز داشت.

برای به‌دست آوردن سطحی صاف و مناسب برای چسبندگی بهتر پوشش، سطح نمونه‌ها تا سمباده‌ی شماره‌ی ٤۰۰۰ پرداخت شد و پس از شسته شدن، خشک شد. سپس، نمونه‌ها به‌مدّت ده دقیقه در حمام اولتراسونیک با محلول ۱۰ درصد هیدروکسید سدیم، قرارگرفتند. پیش از قرارگیری در محلول سُل، نمونه‌ها با آب مقطر شستشو داده شدند و به‌طور کامل خشک شدند. در مرحله‌ی بعد، نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پوشش‌دهی غوطه‌وری (Dip Coating) با سرعت تقریبی ۱ میلی‌متر بر ثانیه و درون محلول‌های سُلِ تهیّه شده، فرو برده شدند و پس از خروج، در دمای محیط خشک شدند. عمل غوطه‌وری زیرلایه‌های آلومینیمی درون محلول‌های سُل، چهار بار پشت سر هم تکرار شد. برای بررسی تأثیر بلورینه شدن بر مُرفولوژی و ساختار پوشش‌ها، نمونه‌های پوشش داده شده ابتدا در دمای ۵۰ °C به‌مدّت یک ساعت در آوَن خشک شدند و پس از آن، در دمای ٤۵۰ °C به‌مدّت دو ساعت در کوره‌ای به‌همراه دمش گاز آرگون قرار گرفتند. گفتنی است که نرخ گرمایش و سرمایش کوره، در حدود ۱۰ °C بر دقیقه بود.

برای شناسایی ترکیب‌ها و فازهای موجود در پوشش‌های اکسید فلزی آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم پس از عملیّات حرارتی، بر روی نمونه‌ها آزمون پراش پرتوی ایکس انجام گرفت. برای این‌منظور، از دستگاه پراش‌سنج پرتوی ایکس مدل Bruker D8 ساخت شرکت آلمان با ولتاژ ٤۰ کیلوولت و جریان ٤۰ میلی‌آمپر در بازه‌ی زاویه‌ی پراش (2θ) برابر با ۲۰ تا ۷۰ درجه و اندازهی گام ۰/۰۱، استفاده شد. پرتوی ایکس مورد استفاده از نوع $Cuk\alpha$ با طول موج ۰/۱۵٤ نانومتر بود. افزون بر این، فازشناسی مربوط به الگوهای پراش‌سنجی پرتوی ایکس، با استفاده از نرم‌افزار X Pert HighScore نسخهی 1.0d انجام شد.

ریزسختی نمونه‌های پوشش داده شده بر حسب ویکرز قبل و پس از عملیّات حرارتی، توسط دستگاه STRUERS Duramin اندازه‌گیری شد. نیروی اعمالی بر همه‌ی نمونه‌ها برابر با ۹۸۰ میلی‌نیوتن و مدّت زمان اعمال آن برابر با ۱۰ ثانیه انتخاب شد. مطابق با استاندارد ASTM E384-05، از هر نمونه سه بار سختی گرفته شد.

برای مشاهده‌ی ریزساختار و مُرفولوژی پوشش‌های اکسیدی مخلوط آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم قبل و پس از بلورینه شدن، از میکروسکپ الکترونی روبشی مدل CamScan 2300 MV با رشته‌ی تنگستنی

به‌عنوان منبع تأمین الکترون کاتد گرم، استفاده شد. برای جلوگیری از ایجاد شارژ الکترونی هنگام مشاهده‌ی ریزساختار، نمونه‌ها به‌وسیله‌ی دستگاه Ion Sputtering Coater، با طلا پوشش داده شدند. در نهایت، خواص خوردگی نمونه‌ی خام آلومینیمی (نمونه‌ی ۰) و نمونه‌های پوشش داده شده‌ی اکسیدی آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم با نسبت‌های مولی متفاوت بدون عملیّات حرارتی (نمونه‌ی ۱ تهیّه شده از سُل A و نمونه‌ی ۲ تهیّه شده از سُل B) و عملیّات حرارتی شده (نمونه‌ی ۳ تهیّه شده از سُل A و نمونه‌ی ٤ تهیّه شده از سُل B) بررسی شد. ارزیابی رفتار خوردگی همه‌ی نمونه‌ها، با استفاده از پتانسیل مدار باز (OCP) و آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، به‌کمک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل M۲٦۳A محصول شرکت EG&G در محلول ۳/۵ درصد نمک در دمای محیط و با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه، انجام شد. نمونه‌ها به‌مدّت زمان ۱۲ ساعت در محلول کلرید سدیم غوطه‌ور شدند تا به حالت پایدار برسند و تغییرات کم‌تر از ۵ میلی‌ولت در ۵ دقیقه، به‌عنوان حالت پایداری در نظر گرفته شد.

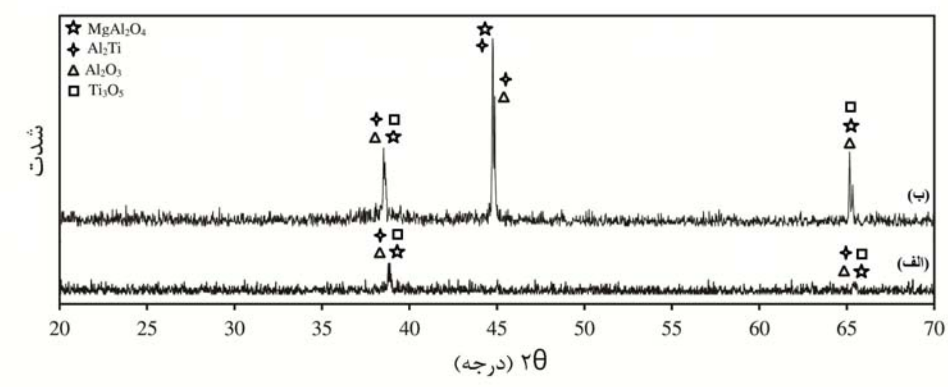
نتایج و بحث

آزمون پراش پرتوی ایکس

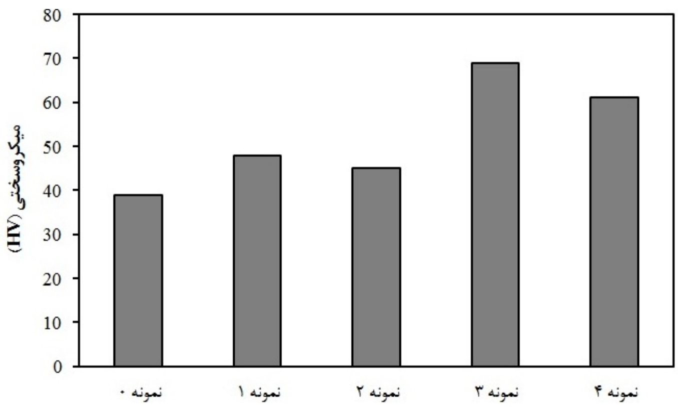
شکل (۱)، نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی پوشش داده شده در محلول‌های سُل A و B بعد از عملیّات حرارتی را نشان می‌دهد. با انجام عملیّات حرارتی بر روی پوشش‌ها، پیک‌هایی در نمودارها ظاهر می‌شوند که حاکی از بلورینه شدن ساختارهای بی‌شکل در نتیجه‌ی عملیّات حرارتی می‌باشد. نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس نشان می‌دهند که فازهای موجود در پوشش‌های عملیّات حرارتی شده در دمای ‎۴۵۰ °C‎ به‌مدّت دو ساعت، شامل $MgAl_2O_4$، Ti_3O_5، Al_2Ti و Al_2O_3 می‌باشند. افزون بر این، شدّت پیک‌های ظاهر شده برای نمونه‌ی پوشش داده شده در سُل A (نمونه‌ی ۳) بیش‌تر از شدّت پیک‌های مربوط به نمونه‌ی پوشش داده شده در سُل B (نمونه‌ی ٤) می‌باشد که این می‌تواند به‌دلیل بهینه بودن نسبت مولی استفاده شده در سُل A نسبت به سُل B باشد.

ریزسختی‌سنجی ویکرز

تغییرات ریزسختی برای زیرلایه‌ی آلومینیم فاقد پوشش (نمونه‌ی ۰)، پوشش داده شده در سُل A قبل و پس از عملیّات حرارتی (نمونه‌های ۱ و ۳) و پوشش داده شده در سُل B قبل و پس از عملیّات حرارتی (نمونه‌های ۲ و ٤)، در شکل (۲) نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ریزسختی زیرلایه‌ی آلومینیم پس از پوشش‌دهی افزایش یافته است. در طول فرایند عملیّات حرارتی به‌علّت بلورینه شدن، ریزسختی پوشش‌ها افزایش یافته‌اند، به‌طوری که این افزایش ریزسختی برای نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A به‌علّت بلورینه شدنِ بهتر پوشش و تشکیل بیش‌تر فازهای بلورین، بیش‌تر است. این افزایش سختی را می‌توان به از بین رفتن ترکیب‌های آلی و بلورینه شدن پوشش نسبت داد. قبل از انجام عملیّات حرارتی، پوشش به‌دلیل دارا بودن ترکیب‌های آلی مانند هیدرات آلومینا و نظیر آن، نرم است و افزون بر این، بی‌شکل است، امّا پس از عملیّات حرارتی، فازهای سخت بلورین ایجاد شده‌اند و همه‌ی ترکیب‌های نرم آلی از بین رفته‌اند و در نتیجه، بلورینه شدن باعث اصلاح خواص مکانیکی مانند ریزسختی، می‌شود [11,12].



شکل ۱ طیف‌های پراش پرتوی ایکس مربوط به الف) نمونه‌ی ٤ و ب) نمونه‌ی ۳.



شکل ۲ نتایج حاصل از آزمون ریزسختی‌سنجی نمونه‌ها (مقدار و مدّت زمان نیروی اعمالی ۹۸۰ میلی‌نیوتن و ۱۰ ثانیه بوده است)

بررسی‌های ریزساختاری به‌وسیله‌ی میکروسکپ الکترونی روبشی

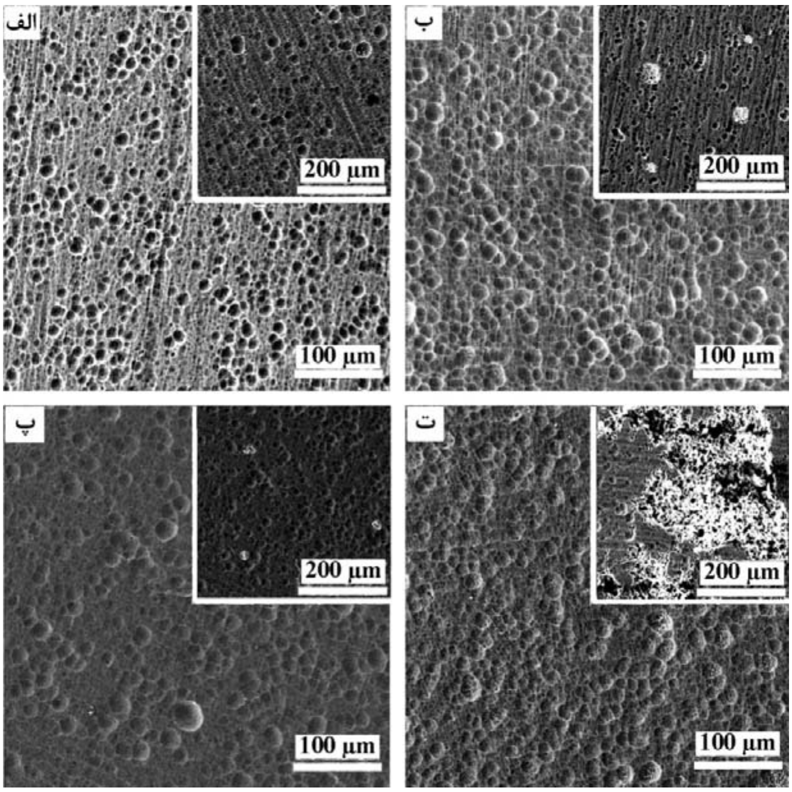
شکل (۳)، تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی (تصویرهای بزرگ) از نمونه‌های پوشش داده شده حاصل از سُل A (نمونه‌های ۱ و ۳) و سُل B (نمونه‌های ۲ و ٤) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصویرها مشاهده می‌شود، نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A ساختاری با ناهمواری‌های سطحی ریزتر و یکنواخت‌تر نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده در سُل B دارند. این بیان‌گر وجود ترکیب بهینه‌ی نسبت‌های مولی واکنش‌گرها در سُل A است.

در شکل (۳)، تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی پس از آزمون خوردگی نشان داده شده‌اند (تصویرهای کوچک). این تصویرها نشان می‌دهند که پوشش به‌طور قابل ملاحظه‌ای مانع از خوردگی فلز در محلول کلرید سدیم شده است. افزون بر این، نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A (هم بی‌شکل و هم عملیّات حرارتی شده، نمونه‌های ۱ و ۳) مقدار خوردگی کم‌تری نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده در سُل B (هم بی‌شکل و هم عملیّات حرارتی شده، نمونه‌های ۲ و ٤) دارند، به‌طوری که نمونه‌ی ۱ کم‌ترین مقدار خوردگی و نمونه‌ی ٤ بیش‌ترین خوردگی و تعداد حفره‌ها را به نمایش گذاشته‌اند.

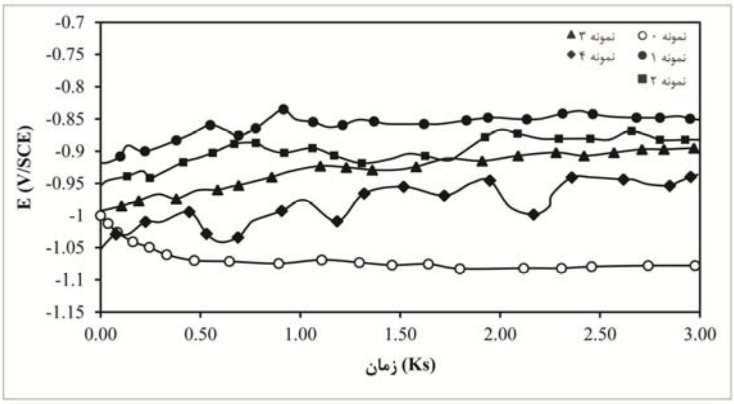
بررسی رفتار خوردگی

نتایج آزمون پتانسیل مدار باز (OCP). پتانسیل مدار باز مربوط به نمونه‌ی آلومینیم فاقد پوشش و نمونه‌های پوشش‌دارِ بی‌شکل و بلورین با نسبت‌های مولی مورد

نظر، در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم در دمای اتاق اندازه‌گیری شد و نمودار تغییرات آن در شکل (٤) ترسیم شده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهند که با انجام عملیّات حرارتی و بلورینه شدن پوشش‌ها، پتانسیل OCP به‌سمت مقادیر منفی‌تر منتقل می‌شود و این نشان‌دهنده‌ی کاهش مقاومت به خوردگی پوشش‌های بلورین در مقایسه با پوشش‌های بی‌شکل است. به عبارت دیگر، به‌علّت پایداری بهتر پوشش‌های بی‌شکل، پتانسیل OCP برای آن‌ها به‌سمت مقادیر مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود. مثبت‌ترین میزان پتانسیل OCP، برای نمونه‌ی ۱ می‌باشد و این، بیان‌گر عملکرد بهتر این پوشش در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌باشد. منفی‌ترین مقدار پتانسیل OCP مربوط به نمونه‌ی ۰ (زیرلایه‌ی آلومینیم فاقد پوشش) به‌دست آمد. در نمونه‌ی آلومینیم فاقد پوشش، لایه‌ی اکسیدی که در تماس با محیط‌های آبی تشکیل می‌شود، از لحاظ فیزیکی و شیمیایی دارای ساختار پیچیده‌ای است. این لایه در تماس با آب، هیدراته می‌شود و با گذشت زمان، خواص آن تغییر می‌کند. لایه‌ی اکسیدی Al_2O_3، با نفوذ یون‌های آلومینیم از فلز به‌سمت فصل مشترک اکسید/محلول رشد می‌کند و ترک‌های موجود در لایه‌ی رویین، معمولاً به ذرات بین فلزی در سطح آلومینیم پایه مربوط می‌شوند. از آنجا که لایه‌ی رویین روی این ذرات، دارای خواص حفاظتی کم‌تری می‌باشد، سرعت واکنش‌های آندی و کاتدی در ترک‌ها بیش‌تر است و با قرارگیری آن در محیط حاوی یون‌های کلراید، با جذب و نفوذ و تجمّع این یون‌های مخرب بر روی نواقص لایه‌ی اکسیدی، سرعت خوردگی آلومینیم بسیار تسریع می‌شود، تا جایی که پتانسیل مدار باز آن به حدود ۱/۰۷- می‌رسد [13].



شکل ۳ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌ها قبل و پس از آزمون خوردگی؛ الف) نمونه‌ی ۱، ب) نمونه‌ی ۳، پ) نمونه‌ی ۲ و ت) نمونه‌ی ٤، (تصویرهای کوچک مربوط به پس از آزمون خوردگی در محلول ۳/۵ درصد نمک در دمای محیط و با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه هستند).



شکل ٤ نمودارهای پتانسیل مدار باز (OCP) مربوط به نمونه‌های ۰، ۱، ۲، ۳ و ٤ در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم (در دمای محیط و به‌مدّت ۳۰۰۰ ثانیه).

نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک. نمودارهای پلاریزاسیون برای زیرلایه‌ی آلومینیم فاقد پوشش (نمونه‌ی ۰)، پوشش داده شده در محلول‌های سُل A و B بدون عملیّات حرارتی (نمونه‌های ۱ و ۲) و پوشش داده شده در محلول‌های سُل A و B عملیّات حرارتی شده در دمای ٤۵۰ °C (نمونه‌های ۳ و ٤) در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم در دمای اتاق، در شکل (۵) نشان داده شده‌اند. نتایج به‌دست آمده از این آزمون، در جدول (۲) خلاصه شده‌اند.

پس از خشک شدن پوشش در آوَن در دمای ۵۰ °C (پوشش بی‌شکل)، همه‌ی سازنده‌های آلی که در حفظ رفتار موم‌سانی پوشش کاملاً مفید هستند، در پوشش سُل- ژل حضور دارند. با توجه به تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی در شکل (۳)، پوشش بی‌شکل، پوششی با دانه‌بندی ریز و تقریباً یکنواخت و هموار است که به‌دلیل حفظ گروه‌های آلی خود، رفتار موم‌سانی مناسبی خواهد داشت. این پوشش بلورین نیست و تنش کششی و ریزترک‌ها در آن، کمینه‌اند. انجام عملیّات حرارتی بر روی پوشش در دمای ٤۵۰ °C، منجر به بلورینه شدن و حذف گروه‌های آلی پوشش می‌شود. در مجموع، وجود اختلاف بین ضریب انبساط حرارتی پوششِ سُل- ژل اکسیدی آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم و زیرلایه‌ی آلومینیم و انتقال حالت فاز از بی‌شکل به بلورین و از بین رفتن ویژگی موم‌سانی پوشش با ایجاد تنش کششی و فشاری در طول فرایند عملیّات حرارتی، منجر به ایجاد پوششی ناهموار و متخلخل می‌شود. این پوشش ناهموار، با وجود داشتن ترک‌ها و تخلخل زیاد، منجر به ناهمگن شدن پوشش و تغییر شکل خوردگی از حالت یکنواخت به حالت موضعی می‌شود و نمودارهای پلاریزاسیون مربوط به نمونه‌های عملیّات حرارتی شده را به‌سمت نرخ‌های خوردگی بالاتر منتقل می‌کند. با مقایسه‌ی این نمودارها، مشخص می‌شود که با اعمال پوشش بر روی زیرلایه‌ی آلومینیم، نمودارها به‌سمت چپ منتقل می‌شوند (به‌سمت چگالی جریان خوردگی کم‌تر) و نمونه پتانسیل مثبت‌تری نسبت به نمونه‌ی فاقد پوشش می‌یابد. مطابق با نتایج جدول (۲)، نمونه‌ی فاقد پوشش (نمونه‌ی ۰) چگالی جریان خوردگی بالاتری دارد ($۱/۰۹۵ \mu A/cm^2$). اعمال پوشش اکسیدی آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم بر روی زیرلایه‌ی آلومینیم، چگالی جریان خوردگی را به‌میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد و این نشان می‌دهد که نمونه‌های پوشش‌دار مقاومت به خوردگی بسیار بهتری نسبت به نمونه‌ی فاقد پوشش دارند. این رفتار را می‌توان به نقش پوشش اعمالی در مسدود کردن مکان‌های فعّال و بنابراین، کم کردن مساحت سطح فعّال خوردگی نسبت داد. از روند تغییرات پتانسیل‌های خوردگی ارائه شده در جدول (۲) می‌توان دریافت که نمونه‌های پوشش داده شده در محلول‌های سُل A و B بدون عملیّات حرارتی (نمونه‌های ۱ و ۲)، پتانسیل خوردگی مثبت‌تری دارند

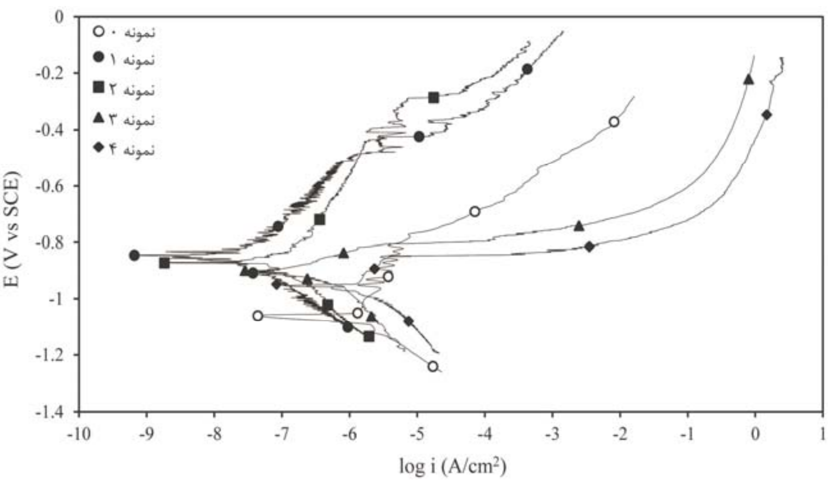
و چگالی جریان خوردگی و سرعت خوردگی بـه‌طـور هم‌زمـان کـاهش یافتـه‌انـد و ایـن بـرای مقاومـت بـه خوردگی مطلوب است. افزون بر این، مشاهده می‌شود که نمونه‌های ۱ و ۲ در پتانسـیل‌هـای مثبـت‌تـری وارد منطقه‌ی فراویین شده‌انـد. چگـالی جریـان خـوردگی برای نمونه‌های ۱ و ۲ به‌ترتیب برابر با ۰/۰۲۲ و ۰/۰۷۱ میکروآمپر بر سانتی‌متـر مربّـع مـی‌باشـد کـه بـا انجـام عملیّات حرارتی، به‌مقادیر ۰/۱۳۱ و ۱/۰۱٤ میکروآمپـر بر سـانتی‌متـر مربّـع بـرای نمونـه‌هـای ۳ و ٤ افـزایش یافته‌اند. همه‌ی این نتایج ثابت می‌کنند کـه نمونـه‌هـای پوشش داده شده در محلول‌های سُل A و B در حالـت عملیّات حرارتی شده در دمای ٤٥٠ °C (نمونه‌هـای ۳ و ٤)، مقاومت به خـوردگی خـوبی ندارنـد و بلورینـه شدن مقاومت به خوردگی پوشش‌ها را کم کرده اسـت. رفتار نامناسب خوردگی نمونه‌های ۳ و ٤ را می‌توان به بلورینه شدن پوشش اکسیدی آلومینیم/ منیزیم/ تیتـانیم و انبسـاط زیرلایـه‌ی فلـزی آلـومینیم در طـول فراینـد عملیّات حرارتی نسبت داد. این پدیده‌ها همراه با تغییر حجم است و باعـث ایجـاد تـنش و تولیـد تخلخـل و نقص در پوشش مـی‌شـود و بـه‌ایـن ترتیـب، سـرعت واکنش‌های آندی و کاتدی در حفره‌ها و ترک‌ها بیش‌تر می‌شود، به‌گونه‌ای که با قرارگیری در محیطـی حـاوی یون‌های کلراید، با جذب و نفوذ و تجمّع این یون‌هـای مخرب، خوردگی شدیدی در محل نقص‌هـای موجـود در لایه‌ی اکسیدی و فصـل مشـترک پوشـش/ زیرلایـه اتفاق می‌افتد [3,4,10,14]. افزون بر این، می‌توان گفت که نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A (هم بی‌شکل و هم عملیّات حرارتی شده، نمونه‌های ۱ و ۳) مقاومت به خوردگی بهتری نسبت بـه نمونـه‌هـای پوشـش داده شده در سُل B (هم بی‌شکل و هـم عملیّـات حرارتـی شده، نمونه‌های ۲ و ٤) دارند. این نتیجه با نتایج مربوط به مطالعات میکروسکپ الکترونی روبشی (شـکل (۳)) مطابقت دارد.

محاسبه‌ی درصد تخلخل در پوشش‌ها

روش‌های الکتروشـیمیایی و غیـر الکتروشـیمیایی بسیاری برای محاسبه‌ی درصد تخلخل در پوشش‌هـای سرامیکی روی زیرلایه‌های فلزی وجود دارند. تخلخـل می‌تواند مجموعه‌ای از ترک‌ها، سـوراخ‌هـا و نقـص‌هـا باشد.

در این پژوهش، تخلخل موجود در پوشش‌ها بـا استفاده از رابطه‌ی زیر تخمین زده شد [4]:

$$P = \frac{R_{PS}}{R_P} \times 10^{\left|\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a}\right|} \times 100 \qquad (۱)$$



شکل ۵ نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های ۰، ۱، ۲، ۳ و ٤ در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم (در دمای محیط و با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه).

جدول ۲ نتایج حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون مربوط به نمونه‌های ۰، ۱، ۲، ۳ و ٤ در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم

Sample	E_{corr}(V)	E_{bd}(V)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Ca. Beta (mV/decade)	An. Beta (mV/decade)	R_p (Ω)
نمونه ۰	−۱/۰۷۱	−۰/۹۷۳	۱/۰۹۵	۱۳۳/۸۲۳	۳۵۲/۸۱۲	۳/۸۵۰×۱۰^٤
نمونه ۱	−۰/۸۵۰	−۰/٤۸۱	۰/۰۲۲	۱۳۸/۲۷٦	۱۷۳/۲۱۳	۱/۵۱۰×۱۰^٦
نمونه ۲	−۰/۸۷۱	−۰/٤۹۸	۰/۰۷۱	۱۵۰/۳۱۵	۱٦۳/۲۱۳	٤/۷٤۹×۱۰^۵
نمونه ۳	−۰/۹۰۱	−۰/۷۳۱	۰/۱۳۱	۷۰/٤۷٦	۷۱/۰۰۷	۱/۱۷۳×۱۰^۵
نمونه ٤	−۰/۹٦۰	−۰/۷۵۳	۱/۰۱٤	۱۱۳/٦۸۳	۱۹٤/٦٤۷	۳/۰۷٤×۱۰^٤

که در آن، R_P مقاومت پلاریزاسیون پوشش، R_{PS} مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه‌ی آلومینیم، β_a شیب تافل آندی مربوط به زیرلایه و ΔE_{corr} تفاوت پتانسیل خوردگی زیرلایه‌ی فاقد پوشش و پوشش‌دار است. نتایج به‌دست آمده از اندازه‌گیری تخلخل پوشش‌ها، در جدول (۳) خلاصه شده‌اند. نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A (هم بی‌شکل و هم عملیّات حرارتی شده، نمونه‌های ۱ و ۳) تخلخل کم‌تری نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده در سُل B (هم بی‌شکل و هم عملیّات حرارتی شده، نمونه‌های ۲ و ٤) دارند و این نشان دهنده‌ی تراکم بهتر پوشش و عایق‌کاری زیرلایه در برابر محلول خورنده است. افزون بر این، با انجام عملیّات حرارتی درصد تخلخل محاسبه شده برای نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A، به‌ترتیب از ۰/٦٤ درصد به ۱۰/۸درصد و برای نمونه‌های پوشش داده شده در سُل B از ۲/۱ درصد به ۵۷ درصد افزایش یافته است. این در حالی است که درصد تخلخل نمونه ی پوشش داده شده در محلول‌های سُل A و B پس از عملیّات حرارتی، به‌ترتیب ۱۷ و ۲۷ برابر شده است. یکی از علّت‌های این افزایش تخلخل، مطابق با نتایج بررسی‌های میکروسکپ الکترونی روبشی و پراش پرتوی ایکس، می‌تواند تبدیل فاز بی‌شکل به بلورین و ضریب انبساط حرارتی متفاوت زیر لایه و پوشش سرامیکی باشد [4]. افزون بر این، خوردگی حفره‌ای این پوشش‌ها به‌علّت انحلال موضعی در حضور آنیون های خاص به‌ویژه یون‌های کلراید، قابل بررسی است. جذب سطحی یون‌های مهاجم مانند کلراید، و نفوذ و تجمع آن‌ها در نقص‌های پوشش، به‌عنوان یکی از عوامل اساسی وقوع خوردگی حفره‌ای محسوب می شود. خوردگی حفره‌ای در نتیجه‌ی فرایند هیدرولیز، باعث کاهش موضعی pH در برخی از نقاط می‌شود و به نوبه‌ی خود، از فرایند رویین شدن مجدد سطح جلوگیری می‌کند. افزایش پتانسیل اعمالی توسط دستگاه پتانسیواستات به‌سمت مقادیر مثبت‌تر و در نتیجه‌ی آن، بالا رفتن غلظت یون‌های مهاجم در مناطق سطحیِ مستعد به حفره‌دار شدن، منجر به تشکیل حفره و افزایش سرعت رشد حفره‌ها می‌شود. جای‌گزین شدن یون کلرایدِ نفوذ کرده به شبکه‌ی اکسیدی با یون اکسیژن درون شبکه‌ی اکسیدی، با افزایش غلظت جاهای خالی یون آلومینیم در شبکه‌ی کاتیونی همراه است و باعث کاهش مقاومت لایه در برابر انتقال بار یونی می‌شود. از طرف دیگر، جذب و نفوذ یون‌های کلر در ساختار اکسیدی و در محل عیب‌های اکسیدی با افزایش هدایت محیط، بیش‌تر می‌شود. با ایجاد پوششی از اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم بر روی زیرلایه‌ی آلومینیم، دسترسی یون مخرب کلراید به سطح کم‌تر می‌شود و این باعث می‌شود تا زمان جوانه‌زنی حفره در سطح با تأخیر بیش‌تر و سرعت رشد کم‌تری رخ دهد. این در نهایت، باعث افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار می‌شود [۱۰,14,15].

جدول ۳ درصد تخلخل پوشش‌ها

شماره نمونه	R_{ps} (Ω)	R_p (Ω)	E زیرلایه (E_0) (V)	E پوشش (E_P) (V)	B_a (V)	درصد تخلخل پوشش
نمونه ۱	۳/۸۵۰×۱۰^۴	۱/۵۱۰×۱۰^۶	−۱/۰۷۱	−۰/۸۵۰	۰/۳۵۲۸۱۲	۰/۶۴
نمونه ۲	۳/۸۵۰×۱۰^۴	۴/۷۴۹×۱۰^۵	−۱/۰۷۱	−۰/۸۷۱	۰/۳۵۲۸۱۲	۲/۱
نمونه ۳	۳/۸۵۰×۱۰^۴	۱/۱۷۳×۱۰^۵	−۱/۰۷۱	−۰/۹۰۱	۰/۳۵۲۸۱۲	۱۰/۸
نمونه ۴	۳/۸۵۰×۱۰^۴	۳/۰۷۴×۱۰^۴	−۱/۰۷۱	−۰/۹۶۰	۰/۳۵۲۸۱۲	۵۷

نتیجه‌گیری

مطالعات ساختاری و ریزساختاری برای بررسی تأثیر بلورینه شدن بر تخلخل موجود در پوشش‌های سُل-ژل اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم، به‌وسیله‌ی میکروسکپ الکترونی روبشی و آزمون پراش پرتوی ایکس، سختی‌سنجی به‌وسیله‌ی دستگاه ریزسختی‌سنج ویکرز و بررسی خواص خوردگی، به‌کمک آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و پتانسیل مدار باز (OCP) بر روی زیرلایه‌ی آلومینیم فاقد پوشش و پوشش‌دار (بی‌شکل و بلورین) در محلول ۳/۵ درصد کلراید سدیم انجام گرفت. با بررسی نمودارها و تصویرهای به‌دست آمده، نتایج زیر حاصل شد:

۱- نتایج حاصل از آزمون پراش پرتوی ایکس، حاکی از تغییر ساختار پوشش آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم با انجام عملیّات حرارتی در دمای ۴۵۰ °C به‌مدّت دو ساعت، از بی‌شکل به بلورین همراه با تشکیل فازهای بلورین $MgAl_2O_4$، Ti_3O_5، Al_2Ti و Al_2O_3 داشت.

۲- بلورینه شدن پوشش‌ها، باعث افزایش ریزسختی شد، به‌طوری که این افزایش برای نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A، مطابق با نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس، به‌علّت بلورینه شدن بهتر پوشش و تشکیل بیش‌تر فازهای بلورین، قابل ملاحظه‌تر بود. این افزایش سختی به از بین رفتن ترکیبات آلی و نرم مانند هیدرات آلومینا، و بلورینه شدن پوشش نسبت داده شد.

۳- با اعمال پوششی از اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم، می‌توان حساسیّت آلومینیم سری ۱۱۰۰ را به خوردگی کاهش داد. فرایند پوشش‌دهی، پتانسیل خوردگی زیرلایه‌ی آلومینیم را افزایش داد و باعث کاهش چگالی جریان خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار در محلول ۳/۵ درصد کلریدسدیم شد.

۴- با توجه به نمودارهای پلاریزاسیون، بلورینه شدن پوشش منجر به حذف گروه‌های آلی، افزایش میزان تخلخل و نقص‌ها و در نتیجه، کاهش مقاومت به خوردگی پوشش‌ها شد، به‌طوری که کم‌ترین جریان خوردگی برای پوشش‌های بی‌شکل به‌دست آمد و این نتایج مطالعات پتانسیل مدار باز را تأیید کرد.

تشکر و قدردانی

با تشکر و سپاس از دانشکده‌ی علوم و فناوری‌های نوین و گروه مهندسی مواد دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته‌ی کرمان که در انجام آزمایش‌های این تحقیق همکاری کردند.

مراجع

1. Wang, D. and Bierwagen, G.P., "Sol–gel coatings on metals for corrosion protection", Progress in Organic Coatings, Vol. 64, pp. 327–338, (2009).
2. Tantirungrotechai, J., Chotmongkolsap, P. and Pohmakotr, M., "Synthesis characterization and activity in transesterification of mesoporous Mg–Al mixed-metal oxides", Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 128, pp. 41–47, (2010).
3. Ghasemi, A., Shahrabi, T., Oskuie, A.A., Hasannejad, H. and Sanjabi, S., "Effect of heat treatment on corrosion properties of sol–gel titania–ceria nanocomposite coating", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 504, pp. 237–242, (2010).
4. Malekmohammadi, F., Sabour Rouhaghdam, A. and Shahrabi, T., "Effect of heat treatment on corrosion properties of mixed sol gel silica–titania (7–3) coating", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol. 357, pp. 1141–1146, (2011).
5. Yang, X.F., Tallman, D.E., Gelling, V.J., Bierwagen, G.P., Kasten, L.S. and Berg, J., "Use of a sol–gel conversion coating for aluminum corrosion protection", Surface and Coatings Technology, Vol. 140, pp. 44–50, (2001).
6. A.tracton, A., "coating materials and surface coating", Crc press, London, chapter 51 and 56, (2006).
7. Raj, B., mudali, U.K. and Rangarajan, S., "corrosion prevention and control", Alpha science international Ltd., Oxford,U.K, pp. 118–126, (2009).
8. Khaleel, A., Shehadi, I. and Al-Shamisi, M., "Structural and textural characterization of sol–gel prepared nanoscale titanium–chromium mixed oxides", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol. 356, pp. 1282–1287, (2010).
9. Innocenzi, P., Martucci, A. and Armelao, L., "Low temperature synthesis of $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ films by sol–gel processing", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 25, pp. 3587–3591, (2005).

۱۰. انصاری، ز.، علیزاده، م. و صادق زاده عطار، ع.، " سنتز و بررسی رفتار خوردگی پوشش اکسیدهای فلزی مخلوط $Al_2O_3/MgO/TiO_2$ به روش سل– ژل روی زیرلایه آلومینیم"، نشریه مواد پیشرفته در مهندسی (استقلال) دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۹۳).

11. Nemeth, S. and Liu, YC., "Mechanical properties of hybrid sol–gel derived films as a function of composition and thermal treatment", Thin Solid Films, Vol. 517, pp. 4888–4891, (2009).
12. Adraider, Y., Hodgson, SNB., Sharp, MC., Zhang, ZY., Nabhani, F., Al-Waidh, A. and Pang, YX., "Structure characterisation and mechanical properties of crystalline alumina coatings on stainless steel fabricated via sol–gel technology and fibre laser processing", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 32, pp. 4229–4240, (2012).
13. Liu, Y., Wang, Zh. And Ke, W., "Study on influence of native oxide and corrosion products on

atmospheric corrosion of pure Al", Corrosion Science, Vol. 80, pp. 169–176, (2014).

14. Ruhi, G., Modi, O.P., Sinha, A.S.K. and Singh, I.B., "Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol–gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel", Corrosion Science, Vol. 50, pp. 639–649, (2008).
15. Aballe, A., Bethencourt, M., Botana, F.J., Cano, M.J. and Marcos, M., "Localized alkaline corrosion of alloy AA5083 in neutral 3.5% NaCl solution", *Journal of corrosion science,* Vol. 43, pp. 1657–1674, (2001).
16. Munoz, A.G. and Bessone, J.B., "Pitting of aluminium in non-aqueous chloride media", *Journal of corrosion science,* Vol. 41, pp. 1447–1463, (1999).